



TITLE:

ガソリン合成中間工業試験第六回報告

AUTHOR(S):

兒玉, 信次郎; 舟阪, 渡; 橋本, 義一郎; 村田, 義夫; 田原, 秀一; 松村, 彰一; 河東, 準; 近藤, 禎造

CITATION:

兒玉, 信次郎 ...[et al]. ガソリン合成中間工業試験第六回報告. 化学研究所講演集 1939, 10: 67-81

ISSUE DATE:

1939-11-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73674>

RIGHT:

ガソリン合成中間工業試験 第六回報告

喜 多 研 究 室

工學博士	兒	玉	信	次	郎
工 學 士	舟		阪		渡
	橋	本	義	一	郎
	村	田	義	夫	
理 學 士	田	原	秀	一	
理 學 士	松	村	彰	一	
工 學 士	河		東		準
工 學 士	近	藤	禎	造	

緒 言

最近鐵を主體としたガソリン合成用觸媒に就て系統的研究を行つた結果、その活性は次第に增強され、鐵・銅・マンガン・珪藻土・硼酸・苛性加里系の觸媒で 120cc/m³ の合成油を得る事に成功し、コバルト觸媒の約85%の活性を示すに到つた事は既に報告された所であり、尙平均活性 87 cc/m³ の鐵觸媒 (Fe+25% Cu + 2% Mn +125% 珪藻土 +20% H₃BO₃ + 3% K₂CO₃) によつて毎時 3 m³ の合成用ガスを處理する半工業的合成試験に於ても、實驗室的規模に於けるより稍優秀な結果が得られた事も既に第五回報告²に記載した所である。該報告に於ては、合成爐の構造上合成用ガスが若干豫熱される爲か、合成の初期に於て、觸媒層のガス入口部分の反應溫度が著しく上昇し、觸媒を均一にその最適反應溫度に保持する事が困難であり、又鐵觸媒の最適反應溫度は 250~260°C でコバルト觸媒の 205~210°C に比較して高く、本法を實際工業的に實施する場合に熱經濟の上より有利とされてゐる所の熱水加熱式合成爐の製作を困難ならしめるものと考へられ (コバルト觸媒を用ふる場合は 200°C の加熱水の壓力は約20氣壓、鐵觸媒の場合には 250°C で約40氣壓となる)、鐵觸媒の反應溫度を低下せしめる事に就ても大に努力する豫定なる事を併記した。

この點に關しては、その後實驗室に於て研究した結果、鐵觸媒の組成を變化する事なく、即ち 250°C にて 87 cc/m³ の合成油を得る鐵觸媒 (上記のものと同一物) にて、觸媒の還元時間を反應溫度の高い場合より非常に長くする事に依つて、合成油の收量を著しく低下さす事なく、

反應溫度を 225°C まで低下し得る事が明となつた。これは第7表を見れば明である。即ち鐵觸媒の反應溫度の範圍は極めて廣い事が認められたのである。

茲に於て、第五回報告²⁾に記載したと同じ鐵觸媒（組成は上記）を用ひ、先づガスの豫熱の影響を調べ、更に別に反應溫度を低下して 220°C より合成試験を行つた。本報ではかゝる實驗結果に就て報告する。

ガスの豫熱の影響に関する實驗は本合成石油試験工場に於ける第13回實驗として、昭和14年5月8日より16日まで9日間に亘つて行はれ、反應溫度を低下した合成試験は第14回實驗として同年7月1日より13日まで13日間に亘つて行はれたものである。

第 13 回 實 驗

ガ ス の 豫 熱 の 影 響

實 驗 之 部

合 成 爐

第12回實驗に於て使用したと同一の合成爐 No. 7（反應管中に觸媒を收めその周圍に加熱油を循環せしめる方式の合成爐にて容量毎時ガス處理量 3m³ のもの（第五回報告²⁾第2圖参照）を倒立して用ひた。即ち合成用ガスは加熱用油層に接する事なく直に觸媒に接觸し、何等豫熱されない様にした。

觸 媒

使用した鐵觸媒は第12回實驗（第五回報告²⁾）に使用したものと全く同様で、Fe + 25 % Cu + 2 % Mn + 125 % 珪藻土 + 20 % H₃BO₃ + 3 % K₂CO₃ なる組成を有し、製造後2ヶ月以上も経過したものであるが第1表に記載の如く反應溫度 254° にて 82cc/m³ の合成油收量を示し、長時間放置しても殆ど活性は減退してゐない。かゝる觸媒を 30 l 使用した。

第 1 表 觸 媒 の 活 性 (第13回實驗)

組成 Fe+25% Cu+2% Mn+125% 珪藻土+20% 硼酸+3% K₂CO₃, 工場製, タブレット

反應溫度 °C	反應時間 hr.	ガス流速 l/hr.	ガス收縮 %	合成油收量 cc/m ³		
				燈 油	揮發油	合 計
254	17.5	4.1	37.7	45	37	82

備考, ガス組成 CO:H₂ ≒ 1:1 (實驗室に於ける純度の高いガス)

ガス空間速度 約 100

ガス量には溫度及壓力の補正を加ふ。

原 料 ガ ス

従来報告した通り、コークスより製造した水性ガスより、サイロックス法及水酸化鐵法（乾式法）により、硫化水素を除去し、これより更に有機硫黄化合物を除去し、このガスを合成爐に導いた。ガス分析に就ても従来報告したと同様である。本實驗に使用した原料ガスの組成及硫黄含量を第5表Aに示した。

實 驗 装 置 及 實 驗 操 作

本實驗では合成爐 No.7（前記）を倒立して用ひた點以外、水性ガスの發生、ガスの精製、合成、油分の收得等に關する裝置及操作は全く第12回實驗（第五回報告²⁾）に於ると同様である。

一 般 實 驗 條 件

本實驗の開始前には鐵觸媒が 250°C より低温で作用する事は認められて居ず、又第12回實驗と比較の必要もあり反應溫度をやはり $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ に保ち、ガス流速も $3\text{ m}^3/\text{hr.}$ 、觸媒使用量は前記の如く 30 l であり、従つてガスの空間速度は従来通り約 100 である。尙前記の如くガスは何等豫熱されない様になつてゐる。

實驗の經過、結果及其の考察

第5表Aに示した如き、水性ガスより先づサイロックス法により、次に水酸化鐵法（乾式法）により硫化水素を完全に除去し、これを 200°C 前後に加熱した間接加熱式有機硫黄除去爐に通した。この中に入れた有機硫黄固定劑は前回の實驗（第8～12回實驗、第四回及第五回報告³⁾より²⁾）より連續して使用され、これはルツクスマスに對して夫々 10 wt.-% の水酸化銅と苛性ソーダとを添加したもので、この約 300 l を用ひた。これによつてガス中の有機硫黄化合物をこの中に固定し、ガスは $0.3\sim 0.5\text{ g S}/100\text{ m}^3$ まで高度に精製され（第6表参照）、かくして合成用ガスとして用ひられたのである。

斯様な合成用ガスを $3\text{ m}^3/\text{hr.}$ の流速で合成爐に通しつゝ、次第に觸媒の溫度を高めた。然るに觸媒層のガス入口部分の反應溫度が 245°C に達した時にも加熱用油の溫度よりも約 10°C 高いのみで、第12回實驗に於ける如き急激な反應溫度の上昇もなく、又觸媒の最高溫度が加熱油の溫度よりも 40°C も高くなる様な事は認められなかつた。この事は夫々第3表及第4表に示した合成爐の加熱狀況及反應爐に於ける溫度分布を見れば明である。又ガスが何等豫熱されない場合はその最高溫度の部分の觸媒のガス入口部分には存せず、略その中央に在り、しかもガスが豫熱される場合に比較すると合成初期に於ても觸媒全體が略均一に加熱される事が判明した。合成用ガスを觸媒上に通じた場合入口に於て最も反應が盛である事は當然であるが、此の場合入口に近い部分の反應熱が合成用ガスを加熱するに要する熱量と丁度釣合つて上記の

様な好都合な状態が得られたのである。然しこの兩熱量は常に必ずしも釣合ふものでなく、この關係は觸媒量に對する冷却面積の大きさ、ガスの速度等に支配されるもので、本實驗で上記の如き結果となつたのは、本實驗に用ひた合成爐の大きさが斯様な好條件に合致して居た爲で寧ろ偶然と考へらるべきであらう。

本實驗ではパラフィン分や燈油分の如き比較的重質の炭化水素の收率が少く、揮發油分及ガソールのそれが大であつた。又合成油の收率は第3日目に到り最高の 83 cc/m^3 を示し、有効ガス ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ として) 含量を考慮に入れると實驗室での成績を遙に凌駕する好成绩を示した。第4日目に到り若干收率が低下したのは却つて反應溫度を高めた爲ではないかと思はれる。第4日目經過後、鐵觸媒に對する有機硫黄分の影響を調べる爲、有機硫黄除去爐の加熱を停止した(ガスはやはり通したまゝ)。ガスの高度精製を行つてゐた間(第4日目終了まで、實驗時間第106時迄)の合成成績を要約すると、平均ガス收縮率 31.0% 、パラフィン分、燈油分、及ガソールの收量は夫々 1.2 l , 6.0 l , 14.0 , 3047 l であり、油分收量は合計 21.2 l 、これに對しガス流量は 286.0 m^3 (溫度の補正を加ふ) で合成油の收率は 74 cc/m^3 であり、ガソールのそれは 10.7 l/m^3 であつた。之等の合成成績を纏めて第2表に表示した。この合成油の收率はガスを豫熱した場合の成績(第12回實驗の第5日目終了まで)と比較して略差異なく、個々の收量を考へると前記の如くパラフィン分及燈油分は比較的少く、揮發油分及ガソールが多く得られた。特にガソールの收率は非常に大であつた。

第4日目經過後即ち第5日目(5月13日午後1時、實驗時間第106時)より有機硫黄分の除去を中止してから、漸次合成用ガス中の全硫黄含量は大となり、第6表に示した如く、除去を中止した直後には 0.88 g S/100m^3 、第5日目、第6日目及第7日目には夫々 3.10 , 4.20 , 5.05 g S/100m^3 と硫黄化合物が殘留して來た。而して有機硫黄除去停止後第1日目(第5日目)に於ては甚しい活性の減退は認められなかつたが、次第に多量の硫黄分が合成用ガス中に殘留する結果、觸媒の活性は漸次明に低下したが急激に合成成績が低下する様な事は認められなかつた。斯様な場合にも反應ガス中には 0.2 g S/100m^3 程度の硫黄分が殘留して居り、殘部は合成用觸媒中に固定されてゐるものと考へられる(第6表参照)。

本實驗では合成用ガス中の一酸化炭素の含量が比較的少量であつた爲か、反應ガス中の一酸化炭素含量は少であり、第12回實驗に於ける如く反應ガスにて $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ にならなかつた。尙メタン生成の副反應も餘り起らず、又觸媒の活性の大なる程水素の消費量は大であり、活性の減退と共にそれも小となる事が認められた(第5表B参照)。

第2表 合成結果（第13回實驗）

日	日 時	反應溫度 (實驗時間) °C	平均ガス 收 縮 率 %	ガス 流量 m ³	平均ガス 流 速 m ³ /hr.	生 成 物 收 量 水 ガソ ー ル パラフ イン 燈油	ガソ リン	油分 合計	收 率 合成 ガソ 油 ー ル
第1日	5月9日午前6時	245	35.0	88.7	2.9	4.1 732 0.5 2.0	3.8	6.3	71 8.3
	10日午後1時 (3~34時)	260							
第2日	10日午後1時	250	30.5	67.1	2.8	1.6 465 0.3 1.6	3.5	5.4	80 6.9
	11日午後1時 (34~58時)	255							
第3日	11日午後1時	250	29.5	67.2	2.8	0.5 950 0.2 1.2	4.2	5.6	83 15.6
	12日午後1時 (58~82時)	255							
第4日	12日午後1時	255	28.9	63.0	2.6	0.2 900 0.2 1.2	2.5	3.9	62 14.3
	13日午後1時 (82~106時)	260							
總 計 (平均)	9日午前6時	245	31.0	286.0	2.8	6.4 3047 1.2 6.0	14.0	21.2	74 10.7
	13日午後1時 (3~106時)	260							
第5日	13日午後1時	260	28.8	67.2	2.8	0.0 1168 0.2 1.0	2.4	3.6	54 12.9
	14日午後1時 (106~130時)	前後							
第6日	14日午後1時	同上	24.3	63.8	2.7	0.3 800 0.1 0.7	1.8	2.6	41 12.5
	15日午後1時 (130~154時)								
第7日	15日午後1時	同上	17.3	58.2	2.5	0.3 841 0.1 0.2	1.8	2.1	36 14.4
	16日午後0時 (150~177時)								

備 考 ガス量には温度の補正を加へた。

第3表 合成爐加熱状況（第13回實驗）

日	日 時	實驗 時間	油加熱器溫度		合成爐油溫度		反 應 溫 度				ガ ス 流 速 m ³ /hr	ガ ス 收 縮 %
			入口	出口	入口	出口	1	2	3	4		
第1日	5月9日午前8時	5	235	245	245	246	250	250	245	260	3.4	30.9
	9日午後8時	17	235	245	249	248	260	256	254	257	3.0	35.4
	10日午前8時	29	235	245	248	246	256	256	256	255	2.9	33.4
第2日	10日午後8時	41	235	245	248	247	255	255	256	254	3.1	30.2
	11日午前8時	53	235	244	245	243	250	250	250	248	2.9	32.0
第3日	11日午後8時	65	240	246	248	247	254	254	254	252	3.0	29.8
	12日午前8時	77	237	246	248	247	252	252	254	252	2.9	25.6
第4日	12日午後8時	89	240	248	253	251	258	258	259	258	3.8	26.9
	13日午前8時	101	243	250	254	252	258	259	259	258	2.7	26.5
第5日	13日午後8時	113	245	252	258	256	262	263	263	262	3.0	27.7
	14日午前8時	125	243	251.5	258	250	258	258	258	258	2.8	28.7

第 6 日	14日午後8時	137	246	253	256	249	255	260	260	258	2.6	27.8
	15日午前8時	149	245	254	258	256	259	259	262	258	3.2	18.6
第 7 日	15日午後8時	161	241	254	256	254	256	256	254	256	2.6	19.8
	16日午前8時	173	241	255	257	259	257.5	258	256	257.5	2.7	18.0

備 考 温度は何れも °C を示す.

反應管 1. 2. 3 は反應爐の中央部, 反應管 4 は周邊に近い所に在る.

参考の爲當時のガス流速とガス收縮率とを示す (温度に對する補正なし).

第 4 表 反應管内の温度分布 (第13回實驗)

測 定 日 時 (實驗時間)	反應管の位置	反應管内の温度測定點 (ガス入口, 即ち上よりの距離 cm)										
		0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	
5月9日午後7~8時	1	203	250	255	257	254	251	249	247	246	246	
第 1 日	2	201	246	250	254	254	253	252	247	245	—	
(16~17時)	3	183	239	248	250	250	253	254	254	254	251	
(油温度 247°C)	4	217	248	254	255	256	256	254	253	250	248	
5月12日午後9~10時	1	214	250	256	258	258	258	257	255	253	252	
第 4 日	2	210	252	254	256	257	257	257	256	254	—	
(90~91時)	3	187	245	252	255	257	258	258	259	258	258	
(油温度 252°C)	4	222	252	253	255	256	257	258	258	257	256	
5月13日午前10~11時	1	216	255	261	263	264	265	264	263	262	261	
第 4 日	2	215	256	261	262	263	263	263	262	261	260	
(103~104時)	3	191	246	257	259	263	264	264	264	263	263	
(油温度 259°C)	4	229	255	259	261	262	263	263	263	263	263	

備 考 反應管の位置は第3表に記載した通りである.

参考の爲當時の加熱用油の温度 (合成爐入口に於ける) を示した.

温度は何れも °C を示す.

第 5 表 A 原料ガスの組成と硫黄含量 (第13回實驗)

日 時	ガ ス 組 成 vol.-%								硫黄含量 g S/100m ³	
	CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		全硫黄	有機硫黄
5月9日~14日(第1~5日)	2.5	0.1	0.1	43.0	44.3	1.8	8.2		24.6	15.8
14日~16日(第5~7日)	4.0	0.1	0.0	41.8	44.6	2.4	7.1		27.4	23.2

第 5 表 B 合成反應に於けるガス組成の變化 (第13回實驗)

日 日 時	實 驗 時 間	ガスの種類	ガ ス 組 成 vol.-%								ガス收縮率 %	消費率 CO:H ₂
			CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂			
第 1 日	5月9日午後3時	合成用	4.9	0.1	0.1	38.5	43.8	2.9	9.7		36.5	1:0.56
		反 應	36.2	0.2	0.0	5.3	37.8	8.2	12.3			
		殘 留	23.0 (18.1)	0.1	0.0	3.4	24.0	5.2 (2.3)	7.8			
第 2 日	5月11日午前7時	合成用	5.2	0.3	0.2	38.6	44.0	2.5	9.2		30.8	1:0.58
		反 應	29.7	0.8	0.0	11.8	38.5	7.7	11.5			
		殘 留	20.6 (15.4)	0.6	0.0	8.2	26.5	5.3 (2.8)	8.0			

第3日	5月12日 午前11時	80	合成用	5.2	0.1	0.0	39.3	45.9	1.7	7.8	30.5	1:0.61
			反 應	26.9	0.9	0.0	13.2	39.7	8.3	11.0		
			残 留	18.7 (13.5)	0.6	0.0	9.2	27.6	5.8 (3.1)	7.9		
第7日	5月15日 午後2時	155	合成用	2.4	0.1	0.0	41.0	43.2	3.2	10.1	19.1	1:0.43
			反 應	11.3	0.0	0.1	30.6	44.8	1.5	11.7		
			残 留	9.1 (6.7)	0.0	0.1	24.8	36.2	1.2	9.5		

備 考 SKW とあるは重炭化水素であり、濃硫酸で吸収した結果である。

合成用ガスは有機硫黄分を除去したガス。

「残留」とあるのは反応ガス成分の合成用ガスに対する百分率を示す。

反応ガスは活性炭通過後採取した。

第6表 有機硫黄分除去状況（第13回実験）

日	日	時	実験時間 時	ガスの 種類	有機硫黄固定剤又は合成觸媒 温度°C				ガスの 全硫黄含量 g S/100m ³
					1	2	3	4	
第1日	5月9日	午前8時～午後4時	5～13	合成用	205	195	200	207	0.35
第1～2日	10日	午前8時～午後4時	29～37	〃	205	192	192	199	0.40
第3日	11日	午後11時～翌午前6時	68～75	〃	204	192	195	199	0.49
〃	11日	午後10時～翌午前2時	67～71	反 應	246	252	254	251	0.13
第4日	12日	午後3時～午後10時	84～91	合成用	204	191	192	196	0.49
〃	12日	午後3時～翌午前1時	84～94	反 應	256	255	256	255	0.14
〃	12日	午後11時～翌午前6時	92～99	合成用	208	194	196	199	0.43
第5日	13日	午後5時～翌午前3時	110～120	〃	(13日午後1時有機硫黄分除去停止)				0.88
〃	13日	午後5時～翌午前2時	110～119	反 應	260	260	260	259	0.16
第5～6日	14日	午前5時～午後2時	122～131	合成用					3.10
第5日	14日	午前3時～午前9時	120～126	反 應	260	260	260	260	0.12
第6日	14日	午後9時～翌午前5時	138～146	〃	258	258	258	258	0.22
〃	14日	午後10時～翌午前5時	139～146	合成用					4.20
第7日	15日	午後4時～午後11時	157～164	〃					5.05
〃	15日	午後4時～午後10時	157～163	反 應	258	259	257	259	0.21
〃	15日	午後11時～翌午前7時	164～172	合成用					4.68
〃	15日	午後11時～翌午前4時	164～169	反 應	258	260	260	260	0.24

備 考 合成用ガスに対する温度は有機硫黄固定剤の温度を示し、

反応ガスに対しては合成用觸媒の温度を示す。

但しこの「反応ガス」は合成反応を終ったガスで活性炭を通過してゐない。

温度は何れもその時間中に於ける平均温度を示す。

總 括 （第13回実験）

1) 鐵・銅・マンガ・珪藻土・硼酸・炭酸加里系の鐵觸媒を用ひ、ガスの豫熱の影響を試験した。

- 2) 本實驗に使用した合成爐に於てはガスを豫熱しない方が豫熱する場合より觸媒の溫度を均一に保持する事が容易であつた。
- 3) 合成油の收率はガスを豫熱する場合もせぬ場合も殆ど差異は無い。
- 4) 合成用ガスより有機硫黄化合物を除去しないと明に觸媒の活性は減退する。

第 14 回 實 驗

鐵 觸 媒 に よ る 低 溫 合 成 試 驗

實 驗 之 部

觸 媒

本報の初頭に記載した如く、 250°C にて 87 cc/m^3 の合成油收率を示す鐵觸媒 ($\text{Fe} + 25\% \text{Cu} + 2\% \text{Mn} + 125\% \text{珪藻土} + 20\% \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\% \text{K}_2\text{CO}_3$) が 250°C より低溫では如何に働くかを實驗室に於て研究した結果、第7表に示す如く、 220°C では充分に活性を示すに到らないが、 225°C では觸媒の還元に約2日間を要するが殆ど $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ に於けると同様の合成成績が得られる事が明となり、更に 230°C の場合には還元時間は 225°C の場合の約半分で済み同様の活性を示す事が明となつた。即ち鐵觸媒の充分に作用する溫度範圍は $225\sim 260^{\circ}\text{C}$ に及び極めて廣く工業的に有利である。尙斯様に比較的低温で合成する場合は高温の場合より燈油分の收率が多くなる事も認められた(第7表参照)。之等の觸媒は何れも第12回實驗開始前に製造されたもので、既に約4ヶ月以上を經過してゐる(木製の箱に入れて放置)に拘らず殆ど活性は低下してゐなかつた。これはコバルト觸媒をやはり同程度の期間放置すると活性が製造直後當時の約80%に低下する事と考へ合せると極めて興味深い事である。以上の如く鐵觸媒が 225°C より充分な活性を示す事が明となつたので第14回實驗として低溫での合成試験を実施したのである。

第7表 觸 媒 の 活 性 (第14回實驗)

觸媒組成 $\text{Fe} + 25\% \text{Cu} + 2\% \text{Mn} + 125\% \text{珪藻土} + 20\% \text{H}_3\text{BO}_3 + 3\% \text{K}_2\text{CO}_3$

工場製、タブレット

日	反應溫度	反應時間	ガス流速	ガス收縮	合成油收率 cc/m³		
	°C	hr.	l/hr	%	燈油	ガソリン	合計
第 1 日	220	20	4.0	29.0	6	4	10
第 2 日	//	20	4.3	25.6	17	8	25
第 3 日	//	23	3.9	29.5	18	17	35
第 4 日	//	21	4.3	28.4	14	10	24

第 1 日	225	20	3.5	31.0	23	10	33
第 2 日	"	20	4.0	42.8	55	21	76
第 3 日	"	19.5	4.1	43.8	60	20	80
第 1 日	230	20	4.3	32.4	35	16	51
第 2 日	"	19.7	3.2	40.5	65	17	82
第 3 日	"	20	4.0	36.0	60	21	81
第 4 日	"	18	3.5	40.6	51	17	68
第 1 日	250	20	4.0	42.1	50	37	87

備 考 原料ガス組成 $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:1$ (實驗室に於ける純度の高いガス)
 ガス空間速度約 100
 ガス量には温度及壓力の補正を加へた。

合 成 爐

第12回實驗及第13回實驗に於て使用したと同じ合成爐 No. 7 を第12回實驗の如く正立して使用した。即ち合成用ガスは若干豫熱される様になつてゐる。

原 料 ガ ス

第12回及第13回實驗に於けると同様である。本實驗に使用した水性ガスの組成及硫黄含量は第11表に記載した。有機硫黄分の除去も従前の如く行はれ、 $0.3 \sim 0.5 \text{ g S}/100\text{m}^3$ まで高度に精製されたのである(第11表参照)。

一 般 實 驗 條 件

最初觸媒の温度を $220 \sim 230^\circ\text{C}$ に保つて實驗を開始し、漸次反應温度を高め終期には 260°C に達せしめた。ガス流速はやはり $3\text{m}^3/\text{hr.}$ であり、觸媒の使用量は 30 l で、従つてガスの空間速度は約 100 である。前記の如くガスは第12回實驗に於る如く若干豫熱されてゐる。

實驗の經過、結果及其の考察

合成の結果を纏めて第 8 表に示す。先づ $220 \sim 230^\circ\text{C}$ に保つて 5 日間ばかり合成したが、平均してガス收縮率 21.5%，合成油收率 $45 \text{ cc}/\text{m}^3$ で、有効ガス含量($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ として)約 75 %より考へても約 $60 \text{ cc}/\text{m}^3$ の收率で、實驗室に於ける 225°C の成績に比較して悪いが、これは夫々第 9 表及第10表に示した合成爐の加熱狀況及合成爐の温度分布より考へて、鐵觸媒の充分な活性を示す最低温度たる 225°C に達しない部分が比較的多量にあり、又低温では特に還元 に長時間を要する爲であると考へられる。觸媒全體を均一に 225°C に加熱すれば更に好成績が得られたであらう。

實驗時間第96時目より少し反應温度を上昇し $230 \sim 240^\circ\text{C}$ に保持した結果、ガス收縮率も 25.6 %になり、合成油收率は $68 \text{ cc}/\text{m}^3$ となり、ガスの有効ガス含量($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:1$ として)を考

慮に入れると實驗室に於けるより稍好成績を得た。

實驗時間第 144 時目より更に反應溫度を少し上昇し $240\sim 245^{\circ}\text{C}$ に保つた結果、平均ガス收縮率 28.0%，合成油收率 $70\text{cc}/\text{m}^3$ を示し極めて好成績が得られた。

實驗時間第 192 時目より更に溫度を少し上げたが、此の頃より觸媒は相當疲勞したものらしく、パラフィン分の收量は激減し、燈油の收量も稍減少し、全體として平均ガス收縮率 27.1% を示すも合成油收率は $53\text{cc}/\text{m}^3$ と低下した。これはガス組成(第11表 B)より明な如く副反應が僅ながら起つて來た爲である。

更に實驗時間第 240 時目以後 $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ まで反應溫度を上昇したが、平均ガス收縮率は 25.4% 合成油收率 $45\text{cc}/\text{m}^3$ に低下した。

全體として考へるに斯の如く $220\sim 250^{\circ}\text{C}$ で合成する場合は第12回實驗の如く $250\sim 260^{\circ}\text{C}$ で合成する場合と比較して、パラフィン分の如き高級の炭化水素が比較的多量に合成せられる。これはフィツシャー法の合成油の品質改良の點よりみて興味がある。しかしこの場合もガソールの收量はコバルト觸媒に於けるよりも大である。又メタン生成の如き副反應も殊に低温の場合は殆ど起らないが、反應溫度の上昇と共にかかる副反應は僅ながらも起つて來る。

一酸化炭素と水素の消費率も從來のものと殆ど同様である。本實驗に於ても合成用ガス中の一酸化炭素の含量が稍少なかつた爲か反應ガス中では $\text{CO}:\text{H}_2 \cong 1:2$ にならなかつた。以上のガス組成の變化に關しては第11表 B を参照せられたい。

反應ガス中の全硫黄含量は何れの場合にも $0.2\text{g S}/100\text{m}^3$ 以下となつた(第12表参照)。

本報に記した如く、鐵觸媒は意外にも 225°C より充分な活性を示し始める事が明となつた。従つて第12回及第13回實驗では最初より反應溫度を急激に上昇し過ぎた事になる。第12回實驗に於てガスを豫熱した場合、觸媒層のガス入口部分の反應溫度が急激に上昇し加熱用油の溫度より 40°C も上昇した事があり、觸媒の反應溫度を均一に保持するに困難を感じた原因はこの反應溫度を餘り急激に上昇し過ぎた事も大に影響してゐるものと思はれる。しかるに第13回實驗に於ける如くガスを豫熱しない場合は斯様な事は何等認められなかつた。又第14回實驗に於ける如く反應溫度を $220\sim 230^{\circ}\text{C}$ の如く低くした場合にも、ガスを豫熱するとやはり觸媒層のガス入口部分の反應溫度は若干上昇し、均一な加熱に多少困難を感じたが、勿論その程度は第12回實驗の場合とは比較にならぬ程僅であつた。之等より考へるにやはりガスを豫熱する爲に觸媒層のガス入口部分の溫度が上昇し、觸媒の均一な加熱が困難になるのであらう。反應溫度を上げ過ぎた場合には特に入口に於ける反應が甚しく溫度を均一に保つ事が困難であるが、反

應溫度を適當に低下する事により實際の操業に支障を及ぼさない迄には防止し得るものと思はれる。尙第13回實驗で低沸點の炭化水素の收量が比較的多量であつたのは、觸媒が全體として高溫に熱せられてゐた爲であらう。

第8表 合成試驗結果 (第14回實驗)

日 (實驗時間)	時	反應溫度 °C	平均ガス	ガス	平均ガス	生成物			收量			收率	
			收縮率 %	流量 m ³	流速 m ³ /hr.	水	ガソ	パラフ	燈油	ガソ	油分	合成油	ガソ
7月2日	午前10時	220											
	3日午後10時 (12~48時)	230	21.4	103.0	3.0	3.6	700	0.9	0.9	2.4	4.2	41	6.8
	3日午後10時	220											
	5日午後10時 (48~96時)	230	21.6	124.7	2.6	0.1	650	2.3	1.1	2.7	6.1	49	5.2
	5日午後10時	230											
	7日午後10時 (96~144時)	240	25.6	127.3	2.7	0.1	671	2.4	1.9	4.3	8.6	68	5.3
	7日午後10時	240											
	9日午後10時 (144~192時)	245	28.0	135.3	2.8	0.0	830	2.2	1.8	5.5	9.5	70	6.1
	9日午後10時	240											
	11日午後10時 (192~240時)	250	27.1	131.9	2.7	0.0	690	0.1	1.2	5.7	7.0	53	5.2
	11日午後10時	250											
	13日午後10時 (240~288時)	260	25.4	132.1	2.8	0.0	516	0.0	0.6	5.4	6.0	45	3.9
	總計	220											
	(平均)	260	25.0	754.3	2.7	3.8	4057	7.9	7.5	26.0	41.4	55	5.4

備考 ガス量には何れも溫度の補正を加へてゐる。

第9表 合成爐加熱狀況 (第14實驗)

日	時	實驗時間	加熱器油溫度		合成爐油溫度		反應管内觸媒溫度			ガス 流速 m ³ /hr.	ガス 收縮率 %
			入口	出口	入口	出口	1	2	3		
7月2日	午後0時	14	216	225	225	225	225	230	233	2.8	23.2
	3日午前0時	26	208.5	218	219	219	223	225	230	3.0	23.5
	3日午後0時	38	212	217.5	217	219	223	226	229	2.9	25.8
	4日午前0時	50	212	218	219	219	221	226	228	2.8	28.6
	4日午後0時	62	212	218	224	224	226	233	235	3.0	27.4
	5日午前0時	74	213	218	219	219	219	223	226	2.9	17.6
	5日午後0時	86	213	221	221	221	221	226	228	3.0	21.1
	6日午前0時	98	215	224	223	223	223	228	234	2.8	25.5
	6日午後0時	110	220	227	228	228	228	234	240	2.8	28.5
	7日午前0時	122	220	226	226	227	227	232	236	2.9	26.8

7 日午後 0 時	134	220	228	227	227	227	232	237	3.0	29.0
8 日午前 0 時	146	224	231	231	231	234	238	240	3.0	30.1
8 日午後 0 時	158	226	232	234	234	238	242	245	3.1	29.6
9 日午前 0 時	170	227.5	233.5	234	234	238	242	245	2.7	24.5
9 日午後 0 時	182	227	233	233	233	238	242	246	3.1	28.1
10 日午前 0 時	194	229	235	236	236	240	243	245	2.1	28.3
10 日午後 0 時	206	229	236	239	239	238	244	245	3.8	27.6
11 日午前 0 時	218	231	237	236	236	240	243	245	3.0	25.8
11 日午後 0 時	230	231	238	238	238	245	248	248	3.0	24.7
12 日午前 0 時	242	236	243	242	242	249	253	253	3.2	30.5
12 日午後 0 時	254	236	243	245	244	248	253	257	3.2	27.1
13 日午前 0 時	266	240	248	248	250	255	259	261	3.1	25.4
13 日午後 0 時	278	240	248	251	251	255	255	257	2.6	19.7

備 考 温度は何れも °C を示す。

参考の爲當時のガス流速とガス收縮率を示した。ガス量には温度の補正を加へず。

反應管 1. 2. 3 は何れも合成爐の中央に在る。

第 10 表 反應管内温度分布 (第14回實驗)

日 時 實驗時間 油 温 度 反應管	7 月 3 日午後 5 時 43 時 218°C			7 月 5 日午後 9 時 95 時 220°C			7 月 7 日午後 7 時 141 時 227°C		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
距離cm									
0				224	224.5	228			
10	224	225	229.5	223	224.5	228	233	234	236
20	219	225	229.5	223	224	227	230	233	236
30	219	226	227	219	224	227	228	232	234
40	219	226	225.5	219	224	226	229	232	234
50	219	225	224	219	224	225	228.5	232.5	234
60	219	225	223	219	224	225	229	233	233
70	220	224	222	219	224	225	228	234	232
80	220	224	221	219	224	224	229	232	231
90	219	222	221	219	220	223	228	231	229.5
100				192	194	222.5			

備 考 反應管 1. 2. 3 は合成爐の中央部に在る。

「距離」とあるのは反應管内にてガス入口よりの距離 cm.

温度は何れも °C を示す。

第 11 表 A 原料ガス組成及硫黄含量 (第14回實驗)

ガ ス の 組 成 vol. %						硫黄含量 g S/100 m ³	
CO ₂	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂	全硫黄	有機硫黄
3.9	0.1	42.0	43.6	2.2	8.2	25.0	21.7

第 11 表 B 合成反應に於けるガス組成の變化 (第14回實驗)

日	時	實驗時間 時	ガスの 種類	ガスの組成 vol.-%							ガスの 收縮率 %	消費率 CO:H ₂
				CO ₂	SKW	O ₂	CO	H ₂	CH ₄	N ₂		
7 月 3 日	午後 2 時	40	合成用	5.2	—	0.2	38.5	45.2	2.2	8.7	22.7	1:0.45
			反應	24.0	0.3	0.1	17.8	44.1	3.8	9.9		
			殘留	18.5 (13.3)	0.2	0.1	13.7	34.0	2.9 (0.7)	7.7		
7 月 5 日	午前 6 時	80	合成用	4.3	—	0.2	37.3	44.5	3.7	10.0	21.6	1:0.54
			反應	21.6	0.5	0.1	19.2	41.7	5.2	11.7		
			殘留	16.9 (12.6)	0.4	0.1	15.1	32.6	4.1 (0.4)	9.2		
7 月 6 日	午後 10 時	120	合成用	4.7	—	0.2	34.8	44.3	5.8	10.2	25.7	1:0.46
			反應	26.7	0.6	0.1	9.6	42.3	8.5	12.2		
			殘留	19.9 (15.2)	0.4	0.1	7.0	31.5	6.3 (0.5)	9.1		
7 月 8 日	午後 4 時	162	合成用	5.2	—	0.4	35.6	45.8	4.7	8.3	29.7	1:0.53
			反應	29.8	0.2	0.4	6.2	41.2	9.8	12.4		
			殘留	21.1 (15.9)	0.1	0.3	4.4	29.1	0.7 (2.3)	8.3		
7 月 11 日	午前 1 時	219	合成用	4.7	—	0.2	39.1	44.8	1.9	9.3	26.9	1:0.52
			反應	28.1	0.6	0.2	12.4	39.9	6.7	12.1		
			殘留	20.5 (15.8)	0.4	0.1	9.1	29.2	4.9 (3.0)	8.9		
7 月 12 日	午後 2 時	256	合成用	5.4	—	0.1	37.9	44.2	2.5	9.9	26.3	1:0.50
			反應	31.0	0.6	0.1	8.4	38.2	8.8	12.9		
			殘留	22.8 (17.4)	0.4	0.1	6.2	28.2	6.5 (4.0)	9.5		

備 考 「SKW」とあるのは重炭化水素にして、濃硫酸に吸収した結果である。

「殘留」とあるのは反應ガス成分の合成用ガスに對する百分率である。

反應ガスは活性炭通過後採取した、

第 12 表 有機硫黄除去狀況 (第14回實驗)

日	時	實驗時間 時	ガスの 種類	有機硫黄固定劑又は合成用觸媒 溫度 °C				ガスの全硫黄含量 g S/100m ³
				1	2	3	4	
7 月 2 日	午前 9 時～午後 7 時	11～21	合成用	202	202	180	167	0.56
3 日	午前 11 時～午後 6 時	37～44	〃	213	213	188	178	0.43
4 日	午後 5 時～翌午前 0 時	67～74	〃	211	213	188	170	0.38
5 日	午後 2 時～午後 10 時	88～96	〃	212	214	187	175	0.32
6 日	午後 1 時～午後 11 時	111～121	〃	213	213	190	171	0.50
7 日	午前 9 時～午後 6 時	131～140	〃	215	216	190	180	0.49
7 日	午前 11 時～午後 4 時	133～138	反應	228	234	236	—	0.20
8 日	午前 11 時～午後 8 時	157～166	合成用	213	215	191	180	0.37
8 日	午後 2 時～午後 6 時	160～164	反應	239	243	246	—	0.19
9 日	午後 4 時～翌午前 0 時	183～194	合成用	214	214	191	179	0.57
9 日	午後 1 時～午後 5 時	183～187	反應	238	243	245	—	0.18
10 日	午前 8 時～午後 3 時	202～209	合成用	216	216	192	177	0.38
10 日	午前 8 時～午前 11 時	202～205	反應	240	243	246	—	0.20
11 日	午前 11 時～午後 9 時	229～239	合成用	214	214	191	174	0.48

11日午前11時～午後 4 時	229～234	反 應	245	248	250	—	0.15
12日午前 7 時～午後 8 時	249～262	合成用	210	213	191	178	0.41
12日午前 6 時～午後 7 時	248～261	反 應	247	252	254	—	0.12

備 考 合成用ガスとは有機硫黄分を除去したガス。

反應ガスは合成反應を終つたガスにして活性炭を通過せぬもの。

總 括 (第14回實驗)

- 1) 鐵・銅・マンガン・珪藻土・硼酸・炭酸加里系の鐵觸媒で、反應溫度を低下して 220°Cより合成試験を開始した。
- 2) 反應溫度 230°C 以上に於て實驗室に於ける成績を稍凌駕する好成绩を得た。
- 3) 鐵觸媒の最適反應溫度の範圍は非常に廣く 225～260°C に及ぶ事を認めた。

鐵 觸 媒 の 特 徴

鐵觸媒を使用して 3m³/hr. の規模で第 12, 13, 14 回實驗と 3 回に亘つて實驗をなしたが何れに於ても實驗室に於けるより稍優秀な成績を得、鐵觸媒を實際工業的に用ふる可能性を益々確實にした。之等の實驗に於て認められた鐵觸媒の利點を列舉すると次の如くなる。

- 1) 觸媒の製造費が安價で且つ國産品のみで間に合ふ事。
- 2) 最適反應溫度の範圍の廣いこと。
- 3) 生成物にはオレフィン含量が大で、オクタン價の大なるガソリンが得られ、又反應性に富む故これより種々の化合物が合成され、品質改良の點よりも有利である。
- 5) 高沸點炭化水素の收量の大なること、これは高級パラフィンを必要とする場合有利である。
- 6) ガソールの收量の大なること。
- 7) 癭ガスでは CO:H₂ ≒ 1:2 となつて居り、これより炭酸ガスを除去すればコバルト觸媒の原料ガスとなる。

之等に對し次の如き缺點が挙げられる。

- 1) 反應溫度は尙高いこと。
- 2) 合成油の收率はなほコバルト觸媒の約 85% なること。
- 3) 觸媒の耐久性はコバルト觸媒に比し劣る。
- 4) 癭ガス中に炭酸ガスの含量が多くなること。

鐵觸媒の耐久性を大にする事及その再生法に就ては目下實驗室に就て研究中である。

文 献

- (1) 工業化学會誌, 昭 14, 273頁
- (2) 化学研究所講演集 第十輯
- (3) 同 上

後 記

本合成試験を爲すに際して、装置の設計及建設には兒玉信次郎、橋本義一郎、平尾説市；觸媒の製造には村田義夫；水性ガスの發生には舟阪渡、橋本義一郎；ガスの精製には舟阪渡；合成試験には舟阪渡、村田義夫、田原秀一、松村彰一、河東準、近藤禎造、橋本義一郎、平尾説市、湯淺重雄、白石博、清水丈、大路源一、北村禎造、西村照光、櫻井武雄、平井直行、田中辰男、辻田雅司、水谷内剛；以上の諸氏が夫々を主として擔當し、他に本試験工場員一同の協力により遂行されたのである。

尙株式会社住友本社及住友化学工業株式会社より財政上及技術上多大の御援助を得た。殊に津上雄三及八木裕兩氏より技術上多大の御助力を得た。茲に記して感謝の意を表す。

(昭和14年7月)